

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazunori CHIBA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW CONTINUATION APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: DEVICE AND PROCESS FOR REFINING SOLID MATERIAL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International PCT Application Number PCT/JP02/06801, filed July 4, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-204604	July 5, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Eckhard H. Kuesters

Registration No. 28,870

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

I:\USER\MLHAR\PCT BYPASS\247303US-PRIORITY.DOC

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 7月 5日

出願番号

Application Number:

特願2001-204604

[ST.10/C]:

[JP2001-204604]

出願人

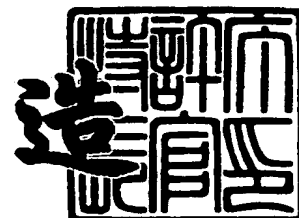
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年 7月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3053947

【書類名】 特許願

【整理番号】 AG20010358

【提出日】 平成13年 7月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09B 67/54

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 千葉 和典

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 室伏 英伸

【特許出願人】

    【識別番号】 000000044

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100080159

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【選任した代理人】

    【識別番号】 100090217

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三和 晴子

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 006910

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体材料の精製装置および精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蒸発または昇華が可能な固体材料の精製装置において、  
ハウジングと、  
ハウジング内に、回転可能な少なくとも 1 つずつの、気化用ローラおよび析出用ローラを備えることを特徴とする固体材料の精製装置。

【請求項 2】

前記気化用ローラと析出用ローラとの間隔が調整可能であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体材料の精製装置。

【請求項 3】

前記気化用ローラおよび／または析出用ローラの表面が凹凸形状を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の固体材料の精製装置。

【請求項 4】

前記気化用ローラおよび析出用ローラが、加熱可能および／または冷却可能であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の固体材料の精製装置。

【請求項 5】

前記精製装置において、さらに、析出用ローラの近傍に掻き取り手段を備え、前記析出用ローラの表面と、掻き取り手段の先端部との間に間隙を有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の固体材料の精製装置。

【請求項 6】

前記ハウジングを加熱ヒータにより加温することにより、ハウジング内壁への結晶の付着を防止することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の固体材料の精製装置。

【請求項 7】

固体材料の精製において、  
回転可能に設けられた気化用ローラの表面に付着した固体材料を回分または連続的に蒸発または昇華させ、

前記蒸発または昇華させた材料を、回転可能に設けられた析出用ローラの表面に、回分または連続的に析出させ、

前記析出用ローラの表面に析出した結晶を回分または連続的に、スクレイパで掻き取り、

該結晶を回分または連続的に排出することを特徴とする固体材料の精製方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、固体材料の精製装置および精製方法に関する。より詳しくは、気化部と固体析出部が、回転可能なローラで構成され、回分または連続的な操作が可能な、効率が良く、異物微粒子（パーティクル）の混入を防止できる、固体材料の精製装置および精製方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

固体材料の一般的な精製方法としては、再結晶が挙げられる。また、固体材料が液化し蒸発可能な場合または固体材料が昇華可能な場合には、蒸留、昇華などの精製方法も用いられる。しかし、再結晶では高純度化が可能であるが、連続的な結晶回収が困難である、回収された結晶に付着した溶媒の除去が困難な場合があるなどの問題がある。また、昇華では昇華速度が遅い、連続的な結晶回収が困難であるなどの問題がある。また、蒸留では、実験室的にはクーゲル蒸留器などが利用できるが、結晶回収が困難である、回収時に装置を開放し結晶を掻き出す必要があるためパーティクルなどの異物混入が避けられない、必ずしも精製効率が高くないなどの問題がある。特に高温下または沸点付近で分解を起こすような材料を蒸留または昇華により精製する場合、常圧下よりも減圧下での操作が高純度化に有効であるが、連続的または半連続的な結晶回収が困難である。したがって、蒸発または昇華可能な固体材料の精製において結晶を高純度かつ連続的に精製できる装置の開発が望まれている。

##### 【0003】

従来の工業的な昇華精製装置としては、特開平 2 - 1 6 1 6 6 号公報に記載の

装置が知られているが、昇華すべき固体の加熱が輻射伝熱であるため伝熱効率が低いばかりでなく、固体材料の単位質量あたりの必要熱量が多いため、エネルギー多消費型である。また、結晶を回収するドラムと該結晶を掻き取るブレード部材とが接触するため、発塵し回収された昇華精製顔料への異物混入を起こしやすい。さらに精製顔料の回収方法が非連続的であり、連続的な精製が困難である。また、人的操作が必須であること、回収時に系内を開放する必要があることからパーティクルなどの異物混入が避けられないため、高精製度を得ることが困難である。

## 【0004】

一方、特開2000-93701号公報に記載されている昇華精製装置は、原料の供給、精製体の回収において連続的な操作が困難である。また、この装置は昇華せしめる材料に対する単位体積あたりの伝熱面積が小さく、処理能力が小さいという問題がある。さらに精製体の回収方法が非連続的であるため、人的操作が必須であること、回収時に系内を開放する必要があることからパーティクルなどの異物混入が避けられず、高純度かつ高精製度の結晶を得ることが困難である。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、固体化合物で蒸発または昇華による精製可能な材料を熱的に安定な状態で高純度の結晶を生成させ、材料の供給から結晶体の回収操作を回分または連続的に一連の操作で行いパーティクルなどの混入を防止できる、高効率な固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

また、本発明は、気化用ローラと析出用ローラの間隔を調整することにより、高効率な固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、気化用ローラおよび析出用ローラの表面を凹凸形状とすることにより、蒸発効率、昇華効率および析出効率が向上する固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することを目的とし、さらに固体材料の攪拌を効率良く行うことにより、昇華が安定した固体材料の精製装置およびその精製方法を提供

することを目的とする。

また、本発明は、気化用ローラおよび析出用ローラを、加熱可能および／または冷却可能とすることにより、蒸発または昇華を安定かつ大量に行う、析出効率を高める高効率な固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、掻き取り部のスクレイパ先端部と、前記析出用ローラの表面との間に間隙を有することにより、両者の摺動により生じるパーティクルなどの混入を防止できる固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、装置本体を加熱ヒータにより加温することにより、装置内壁への結晶の付着を防止し高効率な固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、蒸発または昇華が可能な固体材料の精製装置において、ハウジングと；ハウジング内に、回転可能な少なくとも1つずつの、気化用ローラおよび析出用ローラを備えることを特徴とする固体材料の精製装置を提供する。

ここで、前記気化用ローラと析出用ローラとの間隔が調整可能であることが好ましい。また、前記気化用ローラおよび／または析出用ローラの表面が凹凸形状を有することが好ましい。前記気化用ローラおよび析出用ローラが、加熱可能および／または冷却可能であることが好ましい。また、前記精製装置において、さらに、析出用ローラの近傍に掻き取り手段を備え、前記析出用ローラの表面と、掻き取り手段の先端部との間に間隙を有することが好ましい。さらに、前記ハウジングを加熱ヒータにより加温することにより、ハウジング内壁への結晶の付着を防止することが好ましい。

#### 【 0 0 0 8 】

また、本発明は、固体材料の精製において、回転可能に設けられた気化用ローラの表面に付着した固体材料を回分または連続的に蒸発または昇華させ；前記蒸



発または昇華させた材料を、回転可能に設けられた析出用ローラの表面に、回分または連続的に析出させ；前記析出用ローラの表面に析出した結晶を回分または連続的に、スクレイパで掻き取り；該結晶を回分または連続的に排出することを特徴とする固体材料の精製方法を提供する。

## 【 0 0 0 9 】

本発明においては、「蒸発または昇華」とは、固体材料が一度溶融し蒸発する場合（液相から気相への状態変化（沸騰を含む）を意味する「蒸発」）と固体材料が溶融せずに昇華する場合（固相から気相への状態変化を意味する「昇華」）をいうが、これらは明確に区別されるものではなく同時に起こる場合も含む。また、本明細書中で「気化用ローラ表面から蒸発または昇華」とは、固体材料が気化用ローラ表面から蒸発または昇華することをいうが、固体材料の表面および内部から固体材料が蒸発または昇華する場合を含む。

本発明における「気化用ローラ」とは、固体材料を蒸発または昇華させるためのローラをいい、「気化部」とは、気化用ローラを備える、固体材料を蒸発または昇華させるための装置の一部をいう。

本発明における「ハウジング」とは、精製装置の外壁（底壁、上壁、側壁）からなる装置の外側形状を意味する。

## 【 0 0 1 0 】

本発明における気化部および固体析出部は、それぞれが、回転可能な少なくとも1つのローラで構成されることが必要である。

したがって、気化部および固体析出部に、それぞれ1つずつのローラを設ける構造に限定されず、気化部および固体析出部に、それぞれ複数のローラを設けることもできる。また、気化部と固体析出部のローラを同数とする必要はなく、それぞれが異なるローラ数で構成されていてもよい。このような構成とすることで、気化部のローラ（以下「気化用ローラ」という）は安定かつ定量に材料を蒸発または昇華させ、固体析出部のローラ（以下「析出用ローラ」という）は後述する掻き取り部とともに、連続して結晶を掻き取ることができる。

## 【 0 0 1 1 】

気化部の気化用ローラおよび固体析出部の析出用ローラの形状は、特に限定さ

れず、例えば、筒状体、柱状体などが挙げられる。

気化用ローラおよび析出用ローラの表面構造は、特に限定されず、溝のごとき凹凸を与えることもできる。例えば、凹凸の形状として、線状、螺旋状、波状および網状などが挙げられ、蒸発、昇華または冷却に必要な表面積が増大する形状が好ましい。このような凹凸を与えることにより蒸発または昇華させる材料が気化用ローラに付着（気化用ローラの表面形状の凹部に固体材料を搭載する場合を含む）し易く、伝熱面積が増大し蒸発または昇華が促進され、また冷却面積が増大し結晶の析出（付着）が促進される。さらに、昇華性材料の場合には、材料を効率良く攪拌することにより、昇華を安定にする。

また、ローラの（前記凹凸形状を除いて考えると）断面形状は、蒸発または昇華させるべき材料に応じて円形、多角形など自由に選定できるが、特に円形が好ましい。

#### 【 0 0 1 2 】

気化用ローラおよび析出用ローラは加熱、冷却による温度調節が可能である構造が好ましく、必要に応じて二重管構造、中空構造が適用できる。加熱源としては、電気ヒータ、スチーム、電磁誘導加熱などが、冷却源としてはフロン、アンモニア、ブラインなどの冷媒、水などが選定可能であるがこれに限定されない。通常、温度と圧力で蒸発量または昇華量を調整するが、本発明では気化用ローラを直接加熱することで加熱効率が向上し材料を安定かつ大量に蒸発または昇華させることができ、析出用ローラを加熱または冷却することで析出効率が向上する。

#### 【 0 0 1 3 】

また、気化用ローラおよび析出用ローラに回転を与える駆動方法および軸などのシール方法はその目的に応じて選定可能である。気化用ローラおよび析出用ローラの回転方向、回転速度は、別々に制御できるのが好ましい。さらに高純度化を目的とする場合、一般的なメカニカルシールなどでは発塵が大きくパーティクルなどの異物混入を防止できないため、マグネットドライブなどの駆動方法およびシール方法が好ましい。

#### 【 0 0 1 4 】

気化用ローラおよび析出用ローラの材質は金属材料、セラミックス材料、硝子、フッ素樹脂など、蒸発、昇華、析出させるべき条件、耐腐食性などに応じて選定可能でありこれに限定されない。

#### 【0015】

本発明における気化用ローラおよび析出用ローラの配置は、気化用ローラが後述するハウジングの下部に位置し、析出用ローラがその上方、好ましくは斜め上方に位置することが必要である。このような構成とすることで、連続的な固体材料の蒸発、昇華、析出が可能となり、高効率でパーティクルなどの混入を防止できる。

また、気化用ローラと析出用ローラの配置（以下「ローラ間隔」という）は、相互の位置が調整可能であることが好ましい。温度条件、前記回転可能な気化用ローラおよび析出用ローラの表面積、表面形状、回転速度ならびにローラ間隔の調整で結晶の回収量が可変可能となり、少量から工業的規模の精製装置として有用である。また、蒸発条件、昇華条件、蒸気密度の異なる材料の精製操作に有用でもある。

ローラ間隔の調整方法としては気化部および固体析出部（気化用ローラおよび析出用ローラ）を可動式にすることが好ましく、固定式の場合でもハウジングに分割可能な部分を設け、後述するスペーサなどを挿入することで調整が可能であるがこれに限定されない。

#### 【0016】

本発明の掻き取り手段（以下「掻き取り部」ともいう）は、特に限定されず、例えば、スクレイパ、はけ（ブラシ）などが挙げられるが、スクレイパが特に好ましい。掻き取り部は、その先端部と、析出用ローラの表面との間に間隙を有するように構成される。このような構成とすることで該両部分が接触して発塵するパーティクルの混入を防止することができる。

固体析出部の表面と掻き取り部の先端部との間隙は、特に限定されない。具体的には、析出用ローラの表面と掻き取り部の先端部との間隙は、0.01～30 mmが適用可能で、好ましくは0.1～10 mmが精製度向上の点から特に好適である。該間隔は調製可能とするのが好ましい。このような構成とすることで、

回収する固体の大きさを調整でき、また種々の固体試料に用いることができる。

該掻き取り部およびその先端部の材質は金属材料、セラミックス材料、硝子、フッ素樹脂など、回収すべき固体に応じて選定可能であるがこれに限定されない。

#### 【 0 0 1 7 】

固体排出部は、析出した結晶の貯蔵部、排出バルブおよび回分または連続的に結晶を回収可能とする構造を有する。この回分または連続的に結晶を回収可能とする構造は、特に限定されず、例えば、図 1 に示すような排出バルブの下方に圧力調節可能な別のタンクなどを取り付ける構造などが挙げられる。

#### 【 0 0 1 8 】

本発明の装置における加熱方法（熱源、設置位置など）としては、前記の気化用ローラを加熱する他に、ハウジングの底面近傍に加熱装置を備える。このような構成とすることで、効率良く固体材料を蒸発または昇華させることができる。該加熱装置は、特に限定されず、例えば、熱源として加熱ヒータ、電気ヒータ、スチーム、電磁誘導加熱などが挙げられる。

また、本発明の装置は、そのハウジングの側壁、上壁などに該熱源を設置するのが好ましい。このような構成とすることで装置内壁に余分な結晶が付着することなく、収率の低下を防止できる。

#### 【 0 0 1 9 】

本発明の装置は、減圧部を有するのが好ましい。熱的に不安定な材料の精製が可能となるからである。減圧部は、所定の圧力を維持できる程度のものでよく、圧力調整できるものが好ましい。減圧装置は、特に限定されず、油回転真空ポンプなどを用いることができる。また、減圧装置の配置は、特に限定されず、例えば、掻き取り部の下流側（貯蔵部の近傍）が好ましい。該減圧装置とハウジングとの接続は、特に限定されず、任意の位置に接続することができる。例えば、掻き取り部の近傍が挙げられ、蒸発または昇華した材料が析出用ローラに析出し、減圧装置内への進入を防止できる。

#### 【 0 0 2 0 】

本発明で精製できる材料は、特に限定されず、ある温度下において常圧または

減圧下で蒸発または昇華可能な材料であれば適用可能である。また、回収される固体は、形状、性状、結晶性または非結晶性について何ら限定されるものではなく、ある温度下において常圧または減圧下で固体析出部の析出用ローラに固体として析出するものであれば、回収が可能である。

#### 【0021】

例えば、固体材料として、無水フタル酸、ナフタレンなどのフェニル基含有化合物；フッ素化ナフタレンなどのパーフルオロフェニル基含有化合物；多環キノ系顔料；キレート錯体化合物、フタロシアニン系化合物、三酸化二砒素など昇華性を有する無機、有機化合物のほか、As, I, Al, Sn, Pb, Znなどの蒸発または昇華可能な金属類が挙げられる。

キレート錯体化合物としては、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトナート、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビスー（3-メチルフェニル）-（1, 1'-ビフェニル）-4, 4'-ジアミンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0022】

固体材料は、固体のまま精製装置に投入しても、溶融してから精製装置に投入してもよく、装置稼動前にハウジングに設けられた投入口から、または、稼動前もしくは稼動中に後述の方法でハウジング下部の気化部に、連続的に投入できる。材料の投入量は、気化用ローラの最下端が投入された材料の中に潜り込む程度とする。材料がローラに付着または搭載されローラ表面から大量に蒸発または昇華でき、またローラが材料を攪拌し突沸せず安定を保つことができる。

本発明の精製装置は、連続供給部を有することが好ましい。連続操作が可能で、装置を開放しないのでパーティクルなどの混入を防止できる。該連続供給部は、加熱できるものが特に好ましい。投入された材料と装置内の材料とが混合することで、系内（特に材料）の温度が低下し蒸発効率を低下するのを防止するためである。また、該連続供給部は、特に限定されず、例えば、精製装置内に設けてもよく、精製装置にノズルを取り付けて精製装置外に設けてもよい。具体的には、装置外に設ける場合は、後述する固体排出部と同様な、圧力調節可能なタンクなどを用いることができる。また、装置外に設ける場合の精製装置本体との接続

方法も、特に限定されない。

【 0 0 2 3 】

装置内部の配置は、気化用ローラがハウジングの下部に配置され、析出用ローラがその上方、好ましくは斜め上方に配置され、それに連続して設けられる掻き取り部と、その斜め下方に、掻き取り部から縮径して固体排出部が位置する。このような構成とすることで、固体材料の精製を連続的に行うことができる。

【 0 0 2 4 】

また本発明では、前記ローラ間隔を調整するため、気化用ローラと析出用ローラとの間のハウジングに装置外套部分割部を設け、ハウジングを分割可能とし、必要な場合にスペーサを挿入することができる構成としてもよい。装置外套部分割部は2つの係合するフランジと、Ｏーリングなどのシール部で接続され、スペーサも同様な機構で接続すればよい。

【 0 0 2 5 】

本発明の精製装置では、回転可能に設けられた気化部の気化用ローラ表面に付着した固体材料を、加熱ヒータなどにより、および／または加熱された気化用ローラにより、気化用ローラ表面から回分または連続的に蒸発または昇華させる。蒸発または昇華した固体材料を、回転可能に設けられた固体析出部の析出用ローラ表面に、回分または連続的に析出させる。そして、固体析出部の析出用ローラ表面に析出した結晶を回分または連続的に、スクレイパで掻き取り、該結晶を固体排出部から回分または連続的に排出することができる。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

次に本発明を図を参照して具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

図1は、本発明の固体の精製方法を実施するための精製装置（要部）の一実施例を該装置の縦断面図（模式図）で示したものである。以下、図1を参照して説明する。

【 0 0 2 7 】

精製装置は、気化用ローラ22の長軸方向が、38cm、幅が、43cm、高

さが、30 cmの大きさを有し、ステンレス鋼（SUS316）製である。気化用ローラ22の直径は、15.8 cm、その長手方向が、15 cmであり、ステンレス鋼（SUS316）製である。また、析出用ローラ32の直径は、13.4 cm、その長手方向が、15 cmであり、ステンレス鋼（SUS316）製である。気化用ローラ回転軸21と析出用ローラ回転軸31との間隔は15.6 cm（両ローラの外周の最短間隔は1.0 cm）である。

精製装置は、気化部2、固体析出部3、掻き取り部4、固体排出部5および加熱ヒータ6を有し、気化部2、固体析出部3、掻き取り部4および固体排出部5の貯蔵部51は、ハウジング内に配置され、固体排出部5の排出部53は貯蔵部51の下部に配置される。

#### 【0028】

ハウジング1は、気化用ローラ22が下部に配置され、析出用ローラ32がその斜め上方に配置されるハウジング主部と、それに連続して設けられる掻き取り部4と、掻き取り部4から縮径して設けられる貯蔵部51から構成される。貯蔵部51は掻き取り部4から掻き取られた固体が落下して回収できるように掻き取り部4から斜め下方に縮径して設けられる。

#### 【0029】

図1に示したように、気化部2は、陥没部7により貯蔵部51から区割された空間で構成され、ハウジング1の側壁に支持された、回転軸21の周りに回転する円筒状の気化用ローラ22とを備える。

固体析出部3は、ハウジング1の上部空間で構成され、ハウジング1の側壁に支持された、回転軸31の周りに回転する円筒状の析出用ローラ32とを備える。

掻き取り部4は、ハウジング1の上壁13に固定されスクレイパ41が設けられる。その先端には、析出用ローラ32に向かって、析出用ローラ32と間隙を有する先端部42を有する。

析出用ローラ32から掻き取られて落下する析出した結晶は、結晶誘導壁61に沿って、貯蔵部51へ落下する。

固体排出部5は、陥没部7により区割された、もう一方の空間（貯蔵部）51

、その下部に設けられた上部排出バルブ52、排出部53および排出部53の下部に設けられた下部排出バルブ55を有する。

加熱ヒータ6は、ハウジング1の底壁10、側壁11および上壁13の近傍に設置される。

なお、減圧部、連続供給部およびローラ駆動部（蒸発用および冷却用）は図示しない。

#### 【0030】

気化部2の気化用ローラ22は、図示しない駆動部により回転する。

精製すべき粗結晶原料（材料）14は、気化部2のローラ22の最下端が潜り込む程度に投入する。

気化部2の気化用ローラ22は、その下部で材料14を気化用ローラ22の表面に付着させ、気化用ローラ22が回転すると、気化部2および／または気化用ローラ22表面で加熱され、気化用ローラ22表面から材料14が蒸発または昇華する。気化用ローラ22は回転しているので、さらに、材料14中に潜り込み再び材料14を付着させて回転し気化用ローラ22表面から材料14が蒸発または昇華する。この一連の動作を行うことで、連続的に、安定（突沸などが起こらず）かつ大量に材料14を蒸発または昇華させることができる。さらに、昇華性の粗結晶原料の場合は、気化用ローラ22が回転すると材料14が攪拌され安定（突沸などが起こらず）かつ大量に材料を昇華させることができる。

#### 【0031】

固体析出部3の析出用ローラ32は、図示しない駆動部により回転する。

気化用ローラ22表面から、直接材料14から蒸発または昇華した材料14は、固体析出部3方向に移動し、装置内（気化部2、気化部2の上部空間）よりも低く材料14の融点以下の温度に保たれている析出用ローラ32の表面で冷却され固化（結晶化）し、析出用ローラ32表面に付着する。このとき、析出用ローラ32は回転しており、析出用ローラ32表面に均一に結晶が析出する。この結晶は、後述する掻き取り部4により、掻き落され析出用ローラ32表面には、所定量以上の結晶は付着しない。これにより、材料14の析出を連続的に行うことができる。



## 【0032】

掻き取り部4は、スクレイパ41を有し、該スクレイパ41は、ハウジング1の上壁13に固定されている。析出用ローラ32の表面に付着した結晶は、スクレイパ41の先端部42により掻き落され、貯蔵部51に誘導される。析出用ローラ32は回転しているため、スクレイパ41による掻き落しは連続的に行われる。

また、析出用ローラ32の表面とスクレイパ41の先端部42は接触していないので、これらの摺動により生じるパーティクルなどの混入が防止できる。

## 【0033】

固体排出部5は、貯蔵部51、排出バルブ52、55、排出部53を備える。掻き取り部4のスクレイパ41で掻き落された結晶は、陥没部7の結晶誘導壁61により貯蔵部51に誘導される。排出は、後述するように蒸留または昇華中にもでき、貯蔵部51が一杯になっても、蒸留操作を中断することなく、結晶を排出することができる。これによって、連続的な精製操作が可能となり、また、蒸留または昇華操作を中断することによるパーティクルなどの異物混入を防止できる。

排出は、通常運転時、すなわち固体材料14を貯蔵部51に回収する工程では、上部排出バルブ52は開いて、下部排出バルブ55は閉じておく。次に装置外に精製結晶を排出する際には、まず上部排出バルブ52を閉じ、排出部53と貯蔵部51とを隔離する。次にフィルター（図示しない）を設けた圧力調整ライン54を通して不活性ガスを排出部53に導入し、排出部53内部の圧力を装置外の圧力と等しくする。ここで、フィルターとしては、目開きの細かいものがパーティクルの混入を防止できる点で好ましく、具体的な目開きとしては $0.1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.003\mu\text{m}$ が特に好ましい。また、前記不活性ガスとしては、窒素、アルゴンなどが挙げられる。排出部53の圧力が装置外の圧力と等しくなった後、下部排出バルブ55を開き結晶を装置外に取り出す。次に下部排出バルブ55を閉じ、圧力調整ライン54を通して排出部53を装置内部と同じ圧力まで減圧し、最後に上部排出バルブ52を開くことにより、結晶の排出が完了する。

## 【 0 0 3 4 】

加熱ヒータ6は、装置の底壁10、側壁11および上壁13の近傍に設置される。蒸発または昇華した材料14が装置の壁面に析出して回収率が低下するのを防止する。

## 【 0 0 3 5 】

## 【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。本発明はこれら実施例に限定されない。

精製物の純度は、ガスクロマトグラフィーにより測定し、結果を表1に示した。

(実施例1) 純度96.1%の未精製なパーフルオロ(1,3,5-トリフェニルベンゼン)(以下「1,3,5-TPB」という。表1では、「TPB」とする)120gを図1に示す精製装置の気化部周辺(下部)に投入し、系内を油回転真空ポンプで400Pa(以下、「系内圧力」とする)とし調節器により保持した。その後、加熱ヒータで外部より加温し、未精製1,3,5-TPBの温度が165℃(以下、「材料加熱温度」とする)となるまで加温、その後160℃を保持するよう調節器により保持した(以下、「加熱保持温度」とする)。気化部の気化用ローラは回転速度20rpmで回転させ、回転方向は図1で時計回りとした。気化部の気化用ローラの温度は、材料加熱(加熱保持)温度+0~5℃の範囲に制御した。固体析出部の析出用ローラは回転速度3rpmで回転させ回転方向は図1で反時計回りとした(気化用ローラ表面と析出用ローラ表面との間隔は、10mm)。固体析出部の析出用ローラの温度が115℃となるまで加温し(表1では、「ローラ加熱温度」とする)、その後115℃を保持するよう調節器により保持した(表1では、「ローラ保持温度」とする)。数分後に固体析出部の析出用ローラに結晶が付着し始め、4.5時間後に目的とする白色柱状結晶56gを回収した。回収された精製1,3,5-TPBの純度は99.96%であった。

## 【 0 0 3 6 】

(実施例2) 純度96.1%の未精製な1,3,5-TPB120gを、系内圧力を133Paとして、表1に示す条件で実施例1と同様に精製した。3時間後

に目的とする白色柱状結晶体 81 g を回収した。回収された精製 1, 3, 5-TPB の純度は 99.91% であった。

(実施例 3) 純度 96.1% の未精製な 1, 3, 5-TPB 150 g を精製装置の気化部周辺(下部)に投入し、系内圧力 400 Pa とした。数分後に固体析出部の析出用ローラ表面に結晶が付着し始めた時点からあらかじめ溶融した未精製 1, 3, 5-TPB をポンプにて 14.5 g/hr の速度で気化部付近に供給し続け、表 1 に示す条件で実施例 1 と同様に精製した。8.5 時間後に目的とする白色柱状結晶体 123 g を連続的に回収した。回収された精製 1, 3, 5-TPB の純度は 99.98% であった。

(実施例 4) 純度 96.1% の未精製な 1, 3, 5-TPB 300 g を、材料加熱温度及び材料保持温度を 145℃、系内圧力を 13.0 Pa とし、気化用ローラの表面に凹凸の溝を施し、固体が付着しやすい形状として、表 1 に示す条件で実施例 1 と同様に精製した。8.5 時間後に目的とする白色柱状結晶体 123 g を連続的に回収した。回収された精製 1, 3, 5-TPB の純度は 99.98% であった。

なお、1, 3, 5-TPB の蒸気圧は、145℃/400 Pa で、融点は 152℃である。

#### 【0037】

(実施例 5) 未精製なフッ素化ナフタレン 150 g を精製装置の気化部周辺(下部)に投入し、系内圧力 1333 Pa とした。表 1 に示す条件で実施例 3 と同様に(連続供給法)に精製した。7.5 時間後に目的とする針状結晶体 108 g を連続的に回収した。回収された精製フッ素化ナフタレンの純度は 99.91% であった。

(実施例 6) 純度 91.3% の未精製なパーフルオロ(2, 4, 6-トリフェニル)トリアジン(以下「F-TPT」という) 120 g を、系内圧力 667 Pa とし、表 1 に示す条件で実施例 1 と同様に精製した。数分後に固体析出部の析出用ローラの表面に結晶が付着し始め、6 時間後に目的とする結晶体 89 g を回収した。回収された精製 F-TPT の純度は 99.89% であった。

(実施例 7) 未精製なフッ素化ビフェニル 200 g を、精製装置の気化部周辺(

下部)に投入し、系内圧力を1333Paとした。表1に示す条件で実施例3と同様(連続供給法)に精製した。8.0時間後に目的とする針状結晶体148gを連続的に回収した。回収された精製フッ素化ビフェニルの純度は98.7%であった。

#### 【0038】

(実施例8)未精製なアントラセン150gを図1に示す精製装置の気化部周辺(下部)に投入し、系内圧力を267~400Paとした。気化用ローラ表面と析出用ローラ表面との間隔を20mmと調整した後、表1に示す条件で実施例1と同様に精製した。8.5時間後に目的とする針状結晶体102gを回収した。回収された精製アントラセンの純度は99.95%であった。

(実施例9)未精製なナフタレン150gを、系内圧力を2667Paとし、表1に示す条件で実施例1と同様に精製した。8.5時間後に目的とする白色針状結晶体102gを回収した。回収された精製ナフタレンの純度は99.0%であった。

(実施例10)未精製なナフタレン150gを、精製装置の気化部周辺(下部)に投入し、系内圧力を2667Paとした。気化用ローラ表面と析出用ローラ表面との間隔を15mmと調整した後、表1に示す条件で実施例1と同様に精製した。8.5時間後に目的とする白色針状結晶体156gを回収した。回収された精製ナフタレンの純度は99.0%であった。

#### 【0039】

(実施例11)未精製なトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(表1では、「TQA」とする)200gを、精製装置の気化部周辺(下部)に投入し、系内圧力を400Paとした。気化用ローラの表面形状を伝熱面積を増大させると同時にトリス(8-キノリノラト)アルミニウムの表面更新が促進されるよう長手方向に螺旋状で深さ5mmの溝をつけた形状とし、表1に示す条件で実施例1と同様に精製した。8時間後に目的とする精製結晶体113gを回収した。回収された精製トリス(8-キノリノラト)アルミニウムの純度は99.5%であった。

【0040】

【表1】

表 1 (その1)

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
材料 名称	TPB	TPB	TPB	TPB	フッ素化 ナフタレン	F-TPT
純度 (%)	96.1	96.1	96.1	96.1	—	91.3
投入量 (g)	120	120	150	300	150	120
連続供給量 (g/hr)	0	0	14.5	0	14.5	0
系内圧力 (Pa)	400	133	400	13.0	1333	667
材料加熱温度 (°C)	165	165	165	145	105	135
加熱保持温度 (°C)	160	160	160	145	105	135
気化用ローラ回転速度 (rpm)	20	20	20	20	25	20
析出用ローラ回転速度 (rpm)	3	3	3	3	5	5
ローラ加熱温度 (°C)	115	115	115	115	75	105
ローラ保持温度 (°C)	115	115	115	115	75	105
時間 (h)	4.5	3.0	8.5	8.5	7.5	6.0
回収量 (g)	56	81	123	123	108	89
純度 (%)	99.96	99.91	99.98	99.98	99.91	99.89

【表2】

表 1 (その2)

	実施例				
	7	8	9	10	11
材料 名称	フッ素化 ビフェニル	アントラセン	ナフタレン	ナフタレン	TQA
純度 (%)	—	—	—	—	—
投入量 (g)	200	150	150	150	200
連続供給量 (g/hr)	14.5	0	0	0	0
系内圧力 (Pa)	1333	267~400	2667	2667	400
材料加熱温度 (°C)	85	210	85	85	310
加熱保持温度 (°C)	85	210	85	85	310
気化用ローラ回転速度 (rpm)	20	15	15	15	15
析出用ローラ回転速度 (rpm)	5	5	5	5	5
ローラ加熱温度 (°C)	55	180	70	70	280
ローラ保持温度 (°C)	55	180	70	70	280
時間 (h)	8.0	8.5	8.5	8.5	8.0
回収量 (g)	148	102	102	156	113
純度 (%)	98.7	99.95	99.0	99.0	99.5

## 【 0 0 4 1 】

## 【発明の効果】

本発明の回転可能な少なくとも1つずつのローラで構成される、気化部および固体析出部を備えることにより、材料の供給から結晶体の回収操作を回分または連続的に一連の操作で行うことが可能な高純度かつ高精製度の固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することができる。

## 【 0 0 4 2 】

また、気化用ローラと析出用ローラの間隔を調整することにより、高効率な固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することができる。

また、気化用ローラおよび析出用ローラの表面形状を凹凸とすることにより、蒸発効率、昇華効率および析出効率が向上する固体材料の精製装置およびその精製方法を提供し、さらに固体材料の攪拌を効率良く行うことにより、昇華が安定した固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することができる。

また、気化用ローラおよび析出用ローラを、加熱可能および／または冷却可能とすることにより、蒸発または昇華を安定かつ大量に行う、析出効率を高める高効率な固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することができる。

また、掻き取り部のスクレイパ先端部と、前記析出用ローラの表面との間に間隙を有することにより、両者の摺動により生じるパーティクルなどの混入を防止できる固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することができる。

さらに、装置本体を加熱ヒータにより加温することにより、装置内壁への結晶の付着を防止し高効率な固体材料の精製装置およびその精製方法を提供することができる。

## 【 0 0 4 3 】

すなわち本発明は、一般的な精製方法として行われている蒸留や再結晶精製と比較し、蒸発または昇華可能な材料が蒸気となってから結晶体として固体析出部に成長し装置外部に排出されるまでの間、装置内面との接触が極めて少ないため装置内面に由来の不純物やパーティクルなどの混入、溶媒を使用しないので溶媒中の異物などの混入、および連続蒸留により掻き取り時のパーティクルなどの混入を極力抑えることが可能であることから高純度かつ精製度の高い結晶体を容易

に高効率で回収することが可能となり、電子材料、光学材料などの精製方法として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明における精製装置の要部縦断面図（一実施例の模式図）である。

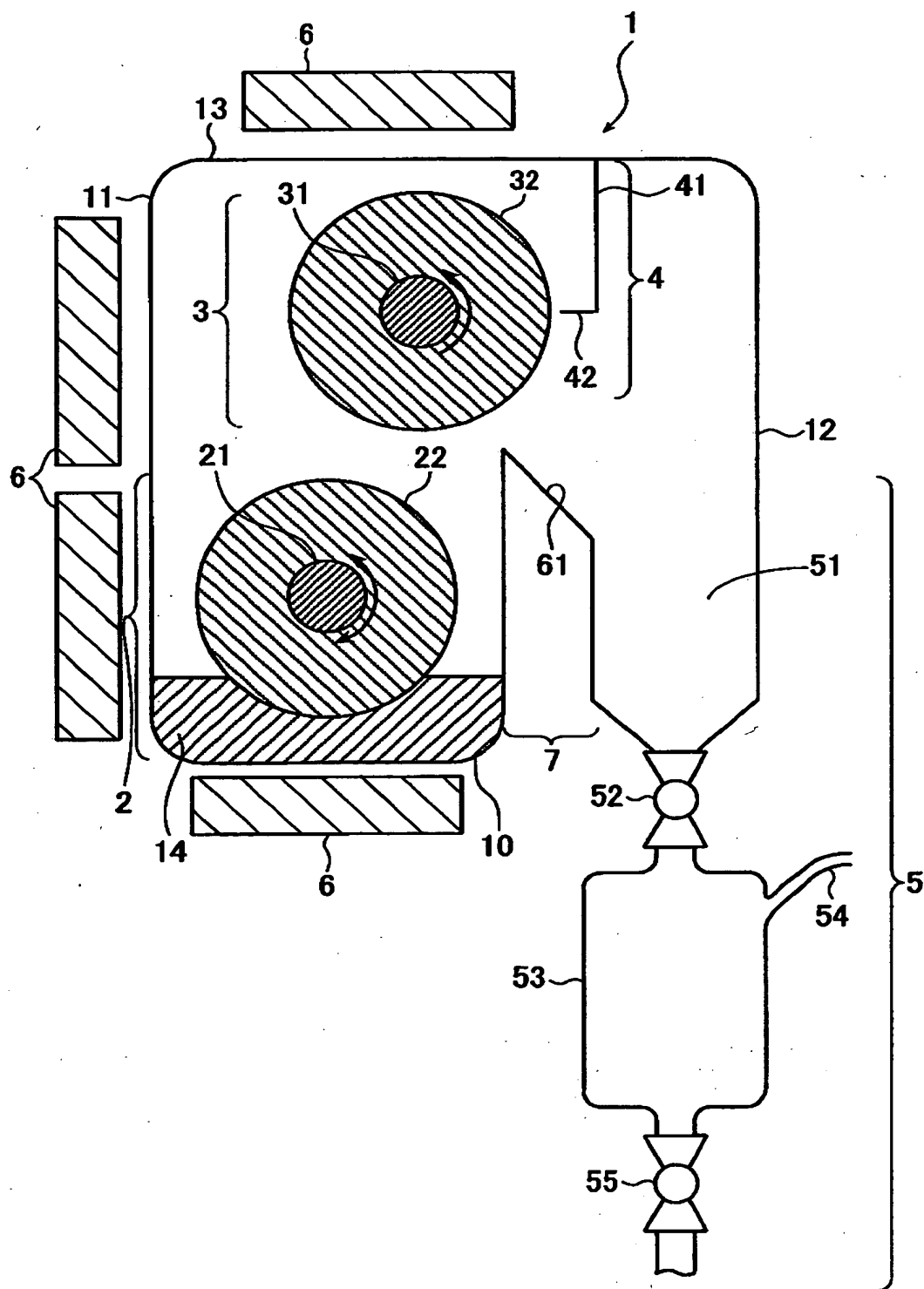
【符号の説明】

- 1 : ハウジング
- 2 : 気化部
- 3 : 固体析出部
- 4 : 掻き取り手段（部）
- 5 : 固体排出部
- 6 : 加熱ヒータ
- 7 : 陥没部
- 10 : 底壁
- 11, 12 : 側壁
- 13 : 上壁
- 14 : 材料
- 21 : 気化用ローラ回転軸
- 22 : 気化用ローラ
- 31 : 析出用ローラ回転軸
- 32 : 析出用ローラ
- 41 : スクレイバ
- 42 : 先端部
- 51 : 貯蔵部
- 52 : 上部排出バルブ
- 53 : 排出部
- 54 : 圧力調整ライン
- 55 : 下部排出バルブ
- 61 : 結晶誘導壁



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】材料の供給から結晶体の回収操作を回分または連続的に行うことが可能な、高効率でパーティクルなどの異物混入を防止できる固体の精製装置およびその精製方法の提供。

【解決手段】蒸発または昇華が可能な固体材料の精製装置において、ハウジングと；ハウジング内に、回転可能な少なくとも1つずつの、気化用ローラおよび析出用ローラを備えることを特徴とする固体材料の精製装置。

【選択図】図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日	1999年12月14日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名	旭硝子株式会社